





5. W 1163-03





**PURE TITANIUM DIOXIDE HYDRATE AND A PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF**

**Patent number:** WO9941200  
**Publication date:** 1999-08-19  
**Inventor:** KEMPKENS JUERGEN (DE); LAILACH GUENTER (DE); KROECKERT BERND (DE)  
**Applicant:** KERR MCGEE PIGMENTS GMBH & CO (DE); KEMPKENS JUERGEN (DE); LAILACH GUENTER (DE); KROECKERT BERND (DE)  
**Classification:**  
- international: C01G23/047; C01G23/053  
- european: C01G23/047D; C01G23/053B  
**Application number:** WO19991B00272 19990216  
**Priority number(s):** DE19981006471 19980217

**Also published as:**

 EP1060127 (A1)  
 DE19806471 (A1)  
 CA2321250 (A1)  
 AU742966 (B2)

**Cited documents:**

 FR2271174  
 US3518053  
 XP002103029  
 CS192060

[Report a data error here](#)**Abstract of WO9941200**

Titanium dioxide hydrate which contains less than 250 ppm sulfate ions and less than 50 ppm ammonium or alkali metal ions with respect to Tio<sub>2</sub> is obtained by producing an aqueous suspension with sulfate-containing titanium dioxide hydrate with 2 to 18 % by weight, preferably 5 to 15 % by weight solid calculated as Tio<sub>2</sub>, the sulfate content of the suspension calculated as H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> is determined, 95 to 100.1 mol % of the stoichiometric amount of ammonia or alkali metal hydroxide necessary for the neutralization of the calculated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> amount is added under stirring, the suspension is filtered after stirring period of 5 to 60 minutes, preferably 10 to 30 minutes, and is washed with low-salt, preferably deionized, water and a diffusion wash with deionized water is carried out at a pressure of 3 to 5 bar is then performed.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2002-503620

(P2002-503620A)

(43) 公表日 平成14年2月5日 (2002.2.5)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 1 G 23/047		C 0 1 G 23/047	4 G 0 4 7
23/053		23/053	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2000-531403(P2000-531403)  
 (86) (22) 出願日 平成11年2月16日 (1999.2.16)  
 (85) 翻訳文提出日 平成12年8月16日 (2000.8.16)  
 (86) 国際出願番号 P C T / I B 9 9 / 0 0 2 7 2  
 (87) 国際公開番号 W O 9 9 / 4 1 2 0 0  
 (87) 国際公開日 平成11年8月19日 (1999.8.19)  
 (31) 優先権主張番号 1 9 8 0 6 4 7 1 . 3  
 (32) 優先日 平成10年2月17日 (1998.2.17)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 カーマックギー ビグメンツ ゲーエム  
 ベーハー ウント ツェーオー. カーゲ  
 ー  
 ドイツ国 デー47829 クレフェルト  
 ライヌフェアシュトラッセ 7-9 ゲバ  
 ウデ エヌ215  
 (72) 発明者 ケンプケンス、 ユルゲン  
 ドイツ国 デー41539 ドルマゲン ゲ  
 ーテシュトラッセ 71  
 (72) 発明者 ライラッハ、 ギュンター  
 ドイツ国 デー47799 クレフェルト  
 ビスマルクシュトラッセ 109  
 (74) 代理人 弁理士 三好 秀和 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 純粋な二酸化チタン水和物及びその製造方法

(57) 【要約】

TiO<sub>2</sub> に対して、250ppmより少ない硫酸塩イオン及び50ppmより少ないアンモニウム又はアルカリ金属イオンを含有する二酸化チタン水和物が、水性懸濁液を、2~18重量%、好ましくは5~15重量%の、TiO<sub>2</sub> として計算した固体を含有する硫酸塩含有二酸化チタン水和物で製造し、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> として計算した懸濁液の硫酸塩含有量を決定し、この計算したH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 量の中和のために必要なアンモニア又はアルカリ金属水酸化物の化学量論的量の95~100.1モル%を攪拌下に添加し、この懸濁液を5~60分間、好ましくは10~30分間の攪拌時間の後に濾過し、低い塩含有量の水、好ましくは脱イオン水で洗浄し、次いで3~5バールの圧力で実施される脱イオン水による拡散洗浄を行うことによって得られる。

**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** 硫酸チタニル加水分解によって製造された二酸化チタン水和物から、100ppmより少ない $\text{SO}_4^{2-}$ イオン及び25ppmより少ないアンモニウム又はアルカリ金属イオンを含有する純粋な二酸化チタン水和物を製造する方法であって、水性懸濁液を、2～18重量%、好ましくは5～15重量%の、 $\text{TiO}_2$ として計算した固体を含有する硫酸塩含有二酸化チタン水和物で製造し、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ として計算した懸濁液の硫酸塩含有量を決定し、この計算した $\text{H}_2\text{SO}_4$ 量の中和のために必要なアンモニア又はアルカリ金属水酸化物の化学量論的量の95～101.1モル%を攪拌下に添加し、この懸濁液を5～60分間、好ましくは10～30分間の攪拌時間の後に濾過し、低い塩含有量の水、好ましくは脱イオン水で洗浄し、次いで3～5バールの圧力での脱イオン水による拡散洗浄を実施することを特徴とする方法。

**【請求項2】** 計算した $\text{H}_2\text{SO}_4$ 量の中和のために必要なアンモニウム又はアルカリ金属水酸化物の化学量論的量の99.5～100.1モル%、好ましくは99.8～100.05モル%を、水中の硫酸塩含有二酸化チタン水和物の懸濁液に添加することを特徴とする、請求項1に記載の方法。

**【請求項3】** フィルターケーキを、水で最大3バールの圧力で、濾液の伝導率が300mS/cmより下に低下するまでの長さの間、洗浄することを特徴とする、請求項1及び2に記載の方法。

**【請求項4】** 拡散洗浄を、3～5バールで、濾液の伝導率が100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ より下に低下するまでの長さの間、実施することを特徴とする、請求項1～3の1項又は2項以上に記載の方法。

**【請求項5】** それぞれ $\text{TiO}_2$ に対して、250ppmより少ない硫酸塩イオン及び50ppmより少ないアンモニウム又はアルカリ金属イオンを含有する、請求項1に従って得ることができる二酸化チタン水和物。

**【請求項6】** それが、それぞれ $\text{TiO}_2$ に対して、100ppmより少ない硫酸塩イオン及び25ppmより少ないアンモニウム又はアルカリ金属イオンを含有することを特徴とする、請求項5に記載の二酸化チタン水和物。

**【請求項7】** 請求項5に記載の二酸化チタン水和物を、50～750℃の

範囲内の温度で乾燥及び／又は焼成することによって得ることができる、それぞれ  $\text{TiO}_2$  に対して、250 ppmより少ない、好ましくは100 ppmより少ない硫酸塩イオン並びに50 ppmより少ない、好ましくは25 ppmより少ないアンモニウム及びアルカリ金属イオンを含有する、組成  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (但し、 $1 \geq n \geq 0$ である) の二酸化チタン及び／又は二酸化チタン水和物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、硫酸チタニルの加水分解によって得られた加水分解産物からの、低い硫酸塩含有量を有する二酸化チタン水和物並びに特に純粋な二酸化チタン水和物の製造方法に関する。

## 【0002】

金属硫酸塩含有硫酸中の硫酸チタニル溶液（この溶液は、チタン原料の濃硫酸による温浸によって得られる）から、金属硫酸塩含有希硫酸を除去した後、化学的に結合した硫酸塩イオンを尚も含有する二酸化チタン水和物加水分解産物を製造することはよく知られている。この加水分解産物には、水又は希釈した酸で強烈に洗浄し、そして任意に還元（いわゆる、漂白）処理した後に尚も、 $\text{TiO}_2$  に対して5～10重量%の $\text{SO}_4^{2-}$ イオンが含有されている（ウルマン工業化学百科事典（Ullmanns Encyclopaedia of Technical Chemistry）、第4版、第18巻（1979年）、第574～576頁）。

## 【0003】

この硫酸塩イオン含有量は、この加水分解産物の用途の殆どにとって大きな欠点である。この加水分解産物の焼成によって $\text{TiO}_2$  又は $\text{TiO}_2$  含有混合酸化物を製造する際に、硫酸塩イオンは硫酸又は $\text{SO}_3$  として離脱し、これらは高温で部分的に $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_2$  及び $\text{H}_2\text{O}$  にまで分解する。

## - 【0004】

これは、大規模ガス精製対策を必要とする。触媒の製造に於いて、触媒の活性は、しばしば硫酸塩イオンによってマイナスの方向に影響を受ける。それで、硫酸塩を含有しない二酸化チタン水和物を製造するための多くの試みがなされてきた。

## 【0005】

米国特許第3, 518, 053号に従って、漂白した加水分解産物を、アンモニア、水酸化アンモニウム又は炭酸アンモニウムで処理し、そして硫酸アンモニウムを洗い出すことによって、硫酸塩の少ない水和物が作られる。この方法で得

られた水和物は、未だ0.5～2.0%の硫酸塩を含有している。米国特許第3,658,539号に従って、懸濁液のpH値が8.0まで上昇するように多量のアンモニウム化合物を添加したときでも、洗浄した水和物のS含有量は未だ0.3重量%であり、これは0.9重量%の $\text{SO}_4^{2-}$ に相当する。

#### 【0006】

ドイツ特許出願公開第43 21 555号には、硫黄イオン含有二酸化チタン水和物懸濁液を、苛性アルカリ溶液で4.0～6.0のpH値まで部分的に中和し、濾過し、フィルターケーキを強烈に洗浄する、脱硝触媒用の混合酸化物粉末の製造方法が開示されている。出発物質は、20～40重量%の固体を含有する、好ましくは漂白した二酸化チタン水和物懸濁液である。この方法で、約2.5%の $\text{SO}_4^{2-}$ 及び20ppmの $\text{Na}_2\text{O}$ を含有する水和物を製造することができる。

#### 【0007】

同時に低い $\text{Na}_2\text{O}$ 含有量で硫酸塩含有量の更なる減少が、米国特許第5,527,469号によって可能である。それによれば、硫酸塩含有水和物懸濁液が、0.1～2重量部のアルカリ金属水酸化物又は炭酸塩と混合され、60～120℃で30～60分間攪拌される。

#### 【0008】

アルカリ金属化合物を洗い出した後、化学的に結合したアルカリ金属イオンを水和物から除去するために、水和物懸濁液のpH値を、有機酸によって6以下、好ましくは4.5以下に低下させなくてはならない。残留する有機酸を焼成によって分解させる。この非常に大規模な方法によって作られた二酸化チタン水和物には、330～1440ppmの $\text{SO}_4^{2-}$ に相当する110～480ppmのS並びに293ppm以下の $\text{Na}^+$ が含有されていた。

#### 【0009】

従って、この技術により、多数の試みにも拘わらず、非常に低い硫酸塩並びにアルカリ及び／又はアンモニウム含有量を有する二酸化チタン水和物を製造することは従来可能ではなかった。

#### 【0010】

本発明の目的は、他の金属硫酸塩及び任意に遊離の硫酸を含有する硫酸チタニル溶液の加水分解によって製造された、任意に漂白された加水分解産物から、低い硫酸塩含有量を有する二酸化チタン水和物の簡単な製造方法を提供することである。

#### 【0011】

更に、本発明の目的は、 $TiO_2$  に対して、250ppmより少ない $SO_4^{2-}$  イオン及び50ppmより少ないアンモニウム又はアルカリ金属イオンを含有する純粋な二酸化チタン水和物を提供することである。

#### 【0012】

本発明による目的は、驚くべきことに、2～18重量%の二酸化チタン水和物懸濁液の中和によって達成することができた。

#### 【0013】

本発明の主題は、硫酸チタニル加水分解によって製造された二酸化チタン水和物から、100ppmより少ない $SO_4^{2-}$  イオン及び25ppmより少ないアンモニウム又はアルカリ金属イオンを含有する純粋な二酸化チタン水和物の製造方法であって、水性懸濁液を、2～18重量%、好ましくは5～15重量%の、 $TiO_2$  として計算した固体を含有する硫酸塩含有二酸化チタン水和物で製造し、 $H_2SO_4$  として計算した懸濁液の硫酸塩含有量を決定し、この計算した $H_2SO_4$  量の中和のために必要なアンモニア又はアルカリ金属水酸化物の化学量論的量の95～101.1モル%を攪拌下に添加し、この懸濁液を5～60分間、好ましくは10～30分間の攪拌時間の後に濾過し、低い塩含有量の水、好ましくは脱イオン水で洗浄し、次いで3～5バールの圧力での脱イオン水による拡散洗浄を実施することを特徴とする方法である。

#### 【0014】

この硫酸塩含有水和物は、従来的には、チタン鉄鉱又はチタンスラグのようなチタン粗製材料を、濃硫酸で分解することで得られる。これによって得られた金属硫酸塩を、水又は希硫酸中に溶解させる。未溶解の固体を分離し、適当な $Ti^{3+}$  濃度を調節した後、硫酸チタニルを、90～110℃で、加水分解核の存在下で、硫酸塩含有二酸化チタン水和物及び硫酸の生成下で加水分解させる。濾過

によって金属硫酸塩含有硫酸を分離し、フィルターケーキを洗浄した後、必要により希酸中で還元処理することにより（「漂白」）又は硫酸中に溶解させることにより、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{V}^{3+}$ のような着色重金属イオンを除去し、 $\text{Ti}^{3+}$ イオンの存在下で加水分解を再び始めることができる。

#### 【0015】

硫酸チタニルの加水分解によるこの技術に従って得られる、 $\text{TiO}_2$ に対して5～10重量%の $\text{SO}_4^{2-}$ イオンを含有するこの二酸化チタン水和物フィルターケーキは、本発明による純粋の二酸化チタン水和物及び乾燥又は焼成によりそれから製造される製品の製造のための出発物質を代表する。

#### 【0016】

本発明に従って、 $\text{TiO}_2$ として計算した2～18重量%の固体、好ましくは5～15重量%の固体を含有する水性懸濁液を、得られた二酸化チタン水和物フィルターケーキから製造する。この懸濁液の $\text{H}_2\text{SO}_4$ として計算した $\text{SO}_4^{2-}$ イオン含有量を決定し、この計算した $\text{H}_2\text{SO}_4$ 量の中和のために必要なアンモニウム又はアルカリ金属水酸化物の化学量論的量の95～100.1モル%、好ましくは99.5～100.1モル%、最も好ましくは99.8～100.05モル%を、攪拌下に20～100℃、好ましくは30～80℃で添加する。水酸化物と混合した懸濁液を5～60分間、好ましくは10～30分間攪拌した後、これを濾過し、30～100℃、好ましくは50～95℃で熱水で洗浄する。この洗浄は、低い塩水、好ましくは脱イオン水で行う。本発明に従って、真空濾過器又は好ましくは加圧濾過器による濾過及び洗浄は、最高3バール以下の圧力で実施する。濾液の伝導率が、好ましくは約300mS/cmにまで明瞭に低下したとき、残留硫酸塩の除去を、加圧フィルター上で、30～100℃及び3～5バールの圧力で塩を含有しない水による拡散洗浄により実施する。好ましくは、洗浄濾液の伝導率が100 $\mu$ S/cmより小さくなるまで、これを洗浄する。好ましいフィルター集成装置として膜フィルタープレスを使用する場合、拡散洗浄を開始する前に、母液を3～5バールの圧力で押し出す。有利には、フィルターケーキからの水の部分的除去が、完結した拡散洗浄後の増加した圧縮圧力で起こり得る。



## 【0017】

本発明による方法を適用することによって得られたフィルターケーキには、一般的に、それぞれ $TiO_2$ に対して、1重量%より少ない硫酸塩イオン及び100ppmより少ないアンモニア又はアルカリ金属イオンが含有されている。好ましいアンモニウム又はアルカリ金属水酸化物量を使用するとき、それぞれ $TiO_2$ に対して、250ppmより少ない $SO_4^{2-}$ イオン並びに50ppmより少ないアンモニウム及びアルカリ金属イオン、特に、100ppmより少ない $SO_4^{2-}$ イオン及び25ppmより少ないアンモニウム又はアルカリ金属イオンを含有する、本発明による純粋な二酸化チタン水和物が得られる。この二酸化チタン水和物は、特に大きい反応能力、アニオン及びカチオンのための高い吸着能力並びに水の除去の程度に依存する高い触媒活性によって特徴づけられる。

## 【0018】

また、本発明の主題は、請求項5に記載の二酸化チタン水和物を、50～750℃の範囲内の温度で乾燥及び／又は焼成することによって得ることができる、それぞれ $TiO_2$ に対して、250ppmより少ない、好ましくは100ppmより少ない硫酸塩イオン並びに50ppmより少ない、好ましくは25ppmより少ないアンモニウム及びアルカリ金属イオンを含有する、組成 $TiO_2 \cdot nH_2O$ （但し、 $1 \geq n \geq 0$ である）の二酸化チタン及び／又は二酸化チタン水和物の製造方法である。

## 【0019】

これらの製品は、より高い温度では硫酸塩イオンの熱開裂が最初に起こるので、従来の硫酸塩含有二酸化チタン水和物からは製造可能ではない。

## 【0020】

本発明を、本発明の範囲をそれに限定しない実施例によって例示する。

## 【0021】

## 実施例

工業用硫酸塩含有二酸化チタン水和物は、硫酸、金属硫酸塩含有硫酸チタニル溶液の加水分解によって製造した。洗浄したフィルターケーキを、還元処理によって「漂白」した。「漂白した」二酸化チタン水和物の洗浄したフィルターケーキ

を、水と共にどろどろにした。この方法で得られた懸濁液には、25.24重量%の、 $\text{TiO}_2$ として計算した二酸化チタン水和物及び2.14重量%の、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ として計算した硫酸塩イオンが含有されていた。

#### 【0022】

この懸濁液は、全ての実施例のための出発材料として機能した。

#### 【0023】

##### 比較例1

6240kgのこの懸濁液を、213kgの50重量% $\text{NaOH}$ と強烈に攪拌しながら混合した。 $\text{NaOH}$ 量は、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ を洗浄除去した後に1950ppmの $\text{H}_2\text{SO}_4$ の残留含有量が予想されるように、この懸濁液中に含有されている $\text{H}_2\text{SO}_4$ の97.7モル%を中和するために十分であった。 $\text{NaOH}$ を添加して30分後に、この懸濁液を膜フィルタープレスの中にポンプ輸送した。濾過が完結した後、母液を4バールの膜圧で圧縮分離して、脱イオン水で180分間洗浄した。それによって、濾液の伝導率は122 $\mu\text{S}$ まで低下した。このフィルターケーキを脱イオン水中に懸濁させ、サンプルを分析した。サンプルには、 $\text{TiO}_2$ に対して3184ppmの $\text{H}_2\text{SO}_4$ 及び266ppmの $\text{Na}_2\text{O}$ が含有されていた。

#### 【0024】

##### 比較例2

これは、母液を、濾過が完結した後で圧縮分離せず、スラリーチャンネルを通して脱イオン水で30分間洗浄した以外は、比較例1と同様に実施した。この後で、フィルタープレスの洗浄管を通して75分間圧縮及び洗浄を実施したのみで、それによって濾液の伝導率は97 $\mu\text{S}$ まで低下した。フィルターケーキを懸濁させ、均質化した後、これには、2730ppmの $\text{H}_2\text{SO}_4$ 及び28ppmの $\text{Na}_2\text{O}$ が含有されていた。

#### 【0025】

##### 実施例1

4340kgの硫酸塩含有懸濁液を、80℃の温度の6653Lの脱イオン水と混合した。9.96重量%の、 $\text{TiO}_2$ として計算した二酸化チタン水和物を

含有したこの懸濁液を、含有されている $\text{H}_2\text{SO}_4$ の97.7モル%を中和するために十分である213kgの50% $\text{NaOH}$ と、強烈に攪拌しながら混合した。30分後に、この懸濁液を膜フィルタープレスの中にポンプ輸送し、約20分間濾過し、それによって圧力は2.5バールまで上昇した。続いて、これを、2.5バールの水圧力でスラリー管を通して、脱イオン水によって15分間洗浄した。それによって洗浄濾液の伝導率は290mS/cmまで低下した。フィルターケーキを5バールの膜圧で圧縮分離した後、これを、5バールの水圧力で膜フィルタープレスの洗浄管を通して、脱イオン水によって、洗浄濾液の伝導率が81 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで洗浄した。フィルターケーキを取り出し、脱イオン水中に懸濁させた。この均質化した二酸化チタン水和物懸濁液には、それぞれ $\text{TiO}_2$ に対して、2030ppmの $\text{SO}_4^{2-}$ 及び5ppmの $\text{Na}^+$ が含有されていた。

#### 【0026】

##### 実施例2

4340kgの硫酸塩含有懸濁液を、4550Lの脱イオン水と混合した（懸濁液の $\text{TiO}_2$ 含有量：12.3重量%）。含有されている $\text{H}_2\text{SO}_4$ の99.5モル%を中和するために十分である、335Lの10重量%の $\text{NH}_3$ を含有するアンモニア水溶液を、強烈に攪拌した懸濁液に添加した。20分の攪拌時間後に、懸濁液を実施例1と同様にして濾過し、洗浄した。この拡散洗浄は、洗浄濾液の伝導度が72 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であったとき完結された。この懸濁し、均質化した二酸化チタン水和物フィルターケーキには、 $\text{TiO}_2$ に対して、217ppmの $\text{SO}_4^{2-}$ が含有されていた。アンモニウムイオンは検出できなかった。

#### 【0027】

##### 実施例3

4340kgの硫酸塩含有懸濁液を、6500Lの脱イオン水と混合し、含有されている $\text{H}_2\text{SO}_4$ の99.95モル%を中和するために十分である、705Lの10重量% $\text{NaOH}$ と、激しく攪拌しながら80℃で混合した。濾過及びフィルターケーキ洗浄を、実施例1と同様にして実施した。この拡散洗浄は、洗浄濾液の伝導度が64 $\mu\text{S}/\text{cm}$ であったとき完結された。この均質化した二酸化

チタン水和物懸濁液には、それぞれ $\text{TiO}_2$ に対して、50ppmより少ない $\text{SO}_4^{2-}$ 及び16ppmの $\text{Na}^+$ が含有されていた。

【0028】

実施例4

硫酸塩含有懸濁液を、実施例3と同様にして混合し、含有されている $\text{H}_2\text{SO}_4$ の中和のために必要な量の100.1モル%に相当する、706Lの10重量% $\text{NaOH}$ と混合した。濾過及びケーキ洗浄を、実施例1と同様にして、洗浄濾液の伝導度が $83\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで実施した。この均質化した二酸化チタン水和物懸濁液に於いて、 $\text{TiO}_2$ に対して、 $<50\text{ppm}$ の $\text{SO}_4^{2-}$ が存在したように、硫酸塩は検出されなかった。 $\text{Na}^+$ 含有量は、 $\text{TiO}_2$ に対して86ppmであった。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Int. Appl. No.  
PCT/IB 99/00272

 A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C01G23/047 C01G23/053

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C01G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 271 174 A (BAYER ANTWERPEN NV) 12 December 1975 see the whole document	1
A	US 3 518 053 A (KOLZNAK GEORGE A ET AL) 30 June 1970 see example 1	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 99, no. 2, 11 July 1983 Columbus, Ohio, US; abstract no. 6920, XP002103029 see abstract & CS 192 060 A (PALFFY ALEXANDER)	1,7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 May 1999

Date of mailing of the international search report

28/05/1999

 Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 240-2040, Tx. 21 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 240-3016

Authorized officer

LIBBERECHT, E

Form PCT/IB/210 (second sheet) (July 1997)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/IB 99/00272

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2271174 A	12-12-1975	DE 2423983 A	04-12-1975
		AU 8104075 A	18-11-1976
		BE 829189 A	17-11-1975
		BR 7503060 A	13-04-1976
		CA 1072885 A	04-03-1980
		CS 197246 B	30-04-1980
		FI 751432 A	18-11-1975
		GB 1489015 A	19-10-1977
		JP 50160198 A	25-12-1975
		NL 7505671 A	19-11-1975
		US 3981978 A	21-09-1976
US 3518053 A	30-06-1970	NONE	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW

(72)発明者 クロツカート、 ベルント

ドイツ国 デー46487 ヴェッセル プ

ラウアーシュトラッセ 14

Fターム(参考) 4G047 CA02 CB05 CB08